

AN - 1998-004239 [01]

AP - JP19960110085 19960405

CPY - KURS

DC - A23 G02 G03

FS - CPI

IC - C08G63/16

MC - A05-E01A2 G02-A02E G03-B02E3

PA - (KURS) KURARAY CO LTD

PN - JP9272731 A 19971021 DW199801 C08G63/16 007pp

PR - JP19960110085 19960405

XA - C1998-001679

XIC - C08G-063/16

AB - J09272731 A polyester comprises repeating units mainly of formulae:

-CO-R-CO-O-CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₄-CH(CH₃)-CH₂-O- (1) and/or

-CO-R-CO-O-CH₂-CH(CH₃)-(CH₂)₅-CH(CH₃)-CH₂-O- (2), with a number average mol.wt. (Mn) of 300-30000. In the formulae, R = 2-20C

alkylene, cycloalkylene, arylene, or -C₆H₄-X-C₆H₄-; and X = O, S, SO₂,

2-8C alkylidene or 1-2C alkylene.

- USE - The polyester is suitable for applications of paints, adhesives, polyurethanes, polyamide elastomers, and polyester elastomers.

- ADVANTAGE - The polyester has good hydrolysis resistance, and does not tend to crystallise, when used in the applications of paints, adhesives, polyurethanes, polyamide elastomers, or polyester elastomers, giving a product having good flexibility, hydrolysis resistance and low temperature characteristics.

- (Dwg.0/0)

IW - POLYESTER PAINT ADHESIVE POLYURETHANE

IKW - POLYESTER PAINT ADHESIVE POLYURETHANE

NC - 001

OPD - 1996-04-05

ORD - 1997-10-21

PAW - (KURS) KURARAY CO LTD

TI - Polyester - used in paints, adhesives, polyurethane(s), etc.

A01 - [001] 018 ; D11 D10 D18-R D13-R D19 D18 D76 F34 F61 F00 E00-R ;

L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2186-R ; L9999 L2197 L2186 ; P0839-R F41 D01 D63 ;

- [002] 018 ; ND01 ; Q9999 Q6644-R ; Q9999 Q7158-R Q7114 ; B9999 B4580 B4568 ; B9999 B4035 B3930 B3838 B3747 ; K9665 ;

A02 - [001] 018 ; H0022 H0011 ; G1069 G1025 G0997 D01 F28 F26 D11 D10 D50

D90 ; R01060 G1343 G1310 G4024 D01 D11 D10 D50 D60 D86 F37 F35 E00

E13 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2186-R ; P0919 P0839 F41 D01 D63 ;

P1978-R P0839 D01 D50 D63 F41 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2186-R ;

L9999 L2664 L2506 ;

- [002] 018 ; G1069 G1025 G0997 D01 F28 F26 D11 D10 D50 D90 ; R01060

G1343 G1310 G4024 D01 D11 D10 D50 D60 D86 F37 F35 E00 E13 ; R00470

G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F32 F30 ;

R00908 G1036 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D84 F28 F26 ; R00735 G1887

G1854 G1843 D01 D11 D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F73 ; L9999 L2528

L2506 ; L9999 L2186-R ; H0293 ; P0931-R P1592 P0839 H0260 H0011

H0044 F41 F77 D01 D63 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2824 ; L9999

L2186-R ; L9999 L2664 L2506 ;

- [003] 018 ; B9999 B5618 B5572 ; B9999 B4580 B4568 ; B9999 B5243-R
B4740 ; B9999 B3907 B3838 B3747 ; B9999 B4900 B4740 ; B9999 B4751
B4740 ; ND04 ;
- [004] 018 ; R05356 G3054 D01 D11 D10 D50 D92 Ti 4B Tr O- 6A ; C999
C102 C000 ; C999 C306 ;
- [005] 018 ; R00278 D01 D11 D10 D50 D83 F70 ; A999 A475 ;
A03 - [001] 018 ; D11 D10 D18-R D13-R D19 D18 D76 F34 F61 F00 E00-R ;
L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2186-R ; L9999 L2197 L2186 ; P0839-R F41
D01 D63 ; P0931-R P1592 P0839 H0260 H0011 H0044 F41 F77 D01 D63 ;
- [002] 018 ; D11 D10 D18-R D13-R D19 D18 D76 F34 F61 F00 E00-R ;
L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2186-R ; L9999 L2197 L2186 ; P0839-R F41
D01 D63 ; P0760 P0635 P0839 H0260 F41 F70 D01 D63 ; H0124-R ;
- [003] 018 ; D11 D10 D18-R D13-R D19 D18 D76 F34 F61 F00 E00-R ;
L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2186-R ; L9999 L2197 L2186 ; P0839-R F41
D01 D63 ; H0124-R ;
- [004] 018 ; ND04 ;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-272731

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 8 G 63/16

識別記号

NMD

庁内整理番号

F I

C 0 8 G 63/16

技術表示箇所

NMD

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-110085

(22) 出願日 平成8年(1996)4月5日

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 齋藤 秀和

茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会
社クラレ内

(72) 発明者 大西 孝志

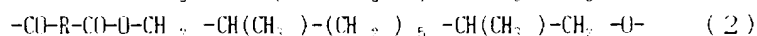
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会
社クラレ内

(54) 【発明の名称】 ポリエステル

(57) 【要約】

(2)

【解決手段】 下記の式(1)および または下記の式



[式中、Rは炭素数2～20のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリレン基、あるいは $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (XはO、S、 SO_2 、炭素数2～8のアルキリデン基または炭素数1～2のアルキレン基を表わす) からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を示す]で示される繰り返し単位を主体とし、数平均分子量が300～30000であることを特徴とするポリエステル。

【効果】 耐加水分解性に優れ、かつ結晶化傾向を有しないポリエステルであって、塗料、接着剤、ポリウレタンおよびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等の用途に使用した場合に、優れた柔軟性(可撓性)、耐加水分解性や低温特性等を有する製品を与える新規なポリエステルが提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の式(1)および または下記の式



【式中、Rは炭素数2～20のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリレン基、あるいは $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (NはO、S、 SO_2 、炭素数2～8のアルキリデン基または炭素数1～2のアルキレン基を表わす)からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を示す]で示される繰り返し単位を主体とし、数平均分子量が300～30000であることを特徴とするポリエステル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

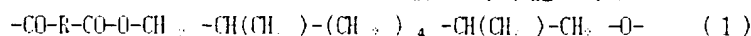
【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリエステル、より詳しくは、塗料、接着剤、ポリウレタンおよびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等の用途に適したポリエステルに関する。

【従来の技術】従来より塗料、接着剤、ポリウレタン等の分野において分子末端が水酸基であるポリエステルが使用されている。かかるポリエステルとしては、エチレングリコール、シエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等の多価アルコールと多塩基酸またはその無水物あるいはそのエステル誘導体から得られるポリエステルが知られている。これらのポリエステルの中でも、多塩基酸として無水フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸をアジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸と併用し、2価あるいは3価以上の多価アルコールとエステル化反応させて得られる水酸基末端のポリエステルは塗料や接着剤等の分野で広く用いられている。

【0003】また、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸と2価あるいは3価以上の多価アルコールとをエステル化反応させて得られる水酸基末端のポリエステルは、2官能性以上のイソシアネート化合物と反応させることによりポリウレタンとすることができ、エラストマー、塗料、接着剤、コーティング剤、フォーム等の広い用途に用いられる。

【0004】さらに、分子末端がカルボキシル基であるポリエステルも2官能性以上のイソシアネート化合物と反応させることにより、耐熱性に優れるポリエステルポリアミドとすることができ、エラストマー等の用途に使用されている。

【0005】



【式中、Rは炭素数2～20のアルキレン基、シクロア

(2)

【発明が解決しようとする課題】分子末端に水酸基あるいはカルボキシル基を有する従来のポリエステルは、一般に耐加水分解性が悪い。このため、これら従来のポリエステルから得られる製品は、比較的短期間にその表面が粘着性を帯びたり、または亀裂を生じたりしやすいという問題がある。

【0006】ポリエステルの耐加水分解性を向上させるためには、該ポリエステルのエステル基濃度を小さくすることが一般に効果的である。ポリエステル中のエステル基濃度を小さくするためには炭素数の多いグリコールと炭素数の多いジカルボン酸からポリエステルを形成することが好ましいが、得られるポリエステルは結晶化傾向が高く、一般に高粘度の液体または固体となり、作業

と炭素数の多いジカルボン酸から形成されるポリエステルから得られる塗料、接着剤、ポリウレタン、およびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等は耐加水分解性の向上は認められるが、結晶化傾向が大きくなり、例えば-20℃のような低温雰囲気下に放置すると耐屈曲性、柔軟性(可撓性)、低温接着性等に代表される低温特性が著しく低下する。

【0007】本発明者らは、工業的に入手可能な原料を用いて耐加水分解性に優れ、かつ結晶化傾向を有しないポリエステルを提供すべく研究を重ねた結果、2-メチル-1,8-オクタンジオールおよび または1,9-ノナンジオールを含有するポリエステルを見出し、すでに特許出願している(特開昭63-182330号公報参照)。

【0008】しかしながら、このポリエステルにあっても、通常使用される範囲の温度において若干の結晶化傾向が認められることがあり、ポリウレタンやポリアミドエラストマーとしたときに柔軟性において改善の余地が認められた。

【0009】しかして本発明は、耐加水分解性に優れ、かつ結晶化傾向を有しないポリエステルであって、塗料、接着剤、ポリウレタンおよびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等の用途に使用した場合に、優れた柔軟性(可撓性)、耐加水分解性や低温特性等を有する製品を与える新規なポリエステルを提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の課題は、下記の式(1)および/または下記の式(2)

ルキレン基、アリレン基、あるいは $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-$

、 $H_4 - (XはO、S、SO_2、炭素数2\sim8のアルキリデン基または炭素数1\sim2のアルキレン基を表わす)$ からなる群より選ばれた少なくとも1種の基を示す」で示される繰り返し単位を主体とし、数平均分子量が3000~30000であることを特徴とするポリエステルを提供することによって解決される。

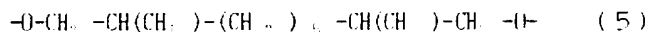
【0011】本発明において、「式(1)およびまたは式(2)で示される繰り返し単位を主体とする」とは、ポリエステルを構成する繰り返し単位のうち少なくとも20モル%以上が式(1)およびまたは式(2)で示される繰り返し単位からなることを意味する。

【0012】ポリエステルの繰り返し単位における、式(1)およびまたは式(2)で表される繰り返し単位の含有量が20モル%より少ないと、得られるポリエステルの柔軟性(可撓性)等の力学的特性および耐加水分解性等の物性が低下する。ポリエステルの繰り返し単位における、式(1)およびまたは式



(式中、Rは前記定義のとおりである)

また、式(2)で示される繰り返し単位は、下記の式



【0016】ここで、式(3)で表されるジオール単位は2,7-ジメチル-1,8-オクタジオールから誘導され、式(5)で表されるジオール単位は2,8-ジメチル-1,9-ノナンジオールから誘導される。2,7-ジメチル-1,8-オクタジオールは、例えば、大量生産され入手容易な2,7-オクタジエン-1-オールから誘導される2-メチル-1,8-オクタジオールをホルムアルデヒドと反応させて得られる生成物を水素添加することにより工業的に製造することができる。また、2,8-ジメチル-1,9-ノナンジオールは、例えば、大量生産され入手容易な2,7-オクタジエン-1-オールから誘導される1,9-ノナンジオールをホルムアルデヒドと反応させて得られる生成物を水素添加することにより工業的に製造することができる。

【0017】本発明により提供されるポリエステルは、2,7-ジメチル-1,8-オクタジオール単位および2,8-ジメチル-1,9-ノナンジオール単位以外の他のポリオール単位を含有することができる。かかる他のポリオール単位としては低分子ポリオール単位が好適に用いられ、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-メチル-1,8-オクタジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、2,2-

(2)で表される繰り返し単位の含有量は50モル%以上であることがより好ましい。

【0013】ここで、上記の式(1)およびまたは式(2)において、Rが表す炭素数2~20のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基などが挙げられ、シクロアルキレン基としては、例えば、1,4-シクロヘキシレン基などが挙げられ、アリレン基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基などが挙げられる。

【0014】また、Xが表す炭素数2~8のアルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、イソプロピリデン基などが挙げられ、炭素数1~2のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基が挙げられる。

【0015】式(1)で示される繰り返し単位は、下記の式(3)で示されるジオール単位と式(4)で示されるジカルボン酸単位から構成される。

(5)で示されるジオール単位と上記の式(4)で示されるジカルボン酸単位から構成される。

ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等の低分子ジオール単位が挙げられる。これらの低分子ポリオール単位は単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。また、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオールなどの3官能性以上の低分子ポリオールからなる単位を含有させてもよい。

【0018】これらの低分子ポリオール単位の含有量は、ポリエステルの繰り返し単位の全量に対して20モル%未満とすることが望ましい。

【0019】また、式(4)で示されるジカルボン酸単位としては、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸単位；シクロヘキサジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸単位；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸単位が挙げられるが、中でも脂肪族ジカルボン酸単位が好ましい。これらのポリカルボン酸単位は対応するポリカルボン酸またはそのエステル誘導体より導かれる。

【0020】これらのポリカルボン酸単位は、得られるポリエステルの用途に応じて適宜選択されて用いられる。例えば、柔軟性(可撓性)、耐加水分解性、低温特性に優れたポリウレタンを与えるポリエステルを得るためには、脂肪族ジカルボン酸単位の中でもアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸の使用が好ましい。これらのポリカルボン酸単位は単独で使用してもよいし、2種以

上を混合して使用してもよい。また、3官能性以上のポリカルボン酸単位を含有させてもよい。

【0021】本発明によって提供されるポリエステルは300~30000の数平均分子量を有することが必要である。数平均分子量が300よりも小さいと、低温特性や柔軟性が不良となり、一方、数平均分子量が30000よりも大きいと強度や柔軟性等の力学的特性が不良となる。ポリエステルの数平均分子量は700~20000の範囲内にあることがより好ましい。

【0022】本発明のポリエステルは、例えば、ポリウレタンの製造等の用途に使用される場合には、分子末端に水酸基を有していることが必要である。また、ポリアミドエラストマーの製造等の用途に使用される場合には分子末端にカルボキシル基を有していることが必要である。ポリエステルの末端構造は、原料となるポリオール成分とポリカルボン酸成分の仕込みモル比を変化させることにより適宜調整することが可能である。

【0023】本発明のポリエステルは、あるいはカルボキシル基の数は用途により最適となる数が異なるが、水酸基あるいはカルボキシル基が一般に1分子あたり2個以上、中でも2~3個の範囲内にあれば、ポリエステルは最も多くの用途に使用可能であり、汎用性を有する。

【0024】本発明のポリエステルの製造方法には特に制限がなく、公知のポリエステル重縮合方法が適用できる。例えば、2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオール、または2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオール、あるいは2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオールと2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオールの混合物、または2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオールおよび、または2, 8-ジメチル-1, 9-ノナンジオールを含有する低分子ジオール混合物とカルボン酸成分またはそのエステル誘導体とを所定の割合で仕込み、エステル化またはエステル交換反応を行い、得られる反応生成物を重縮合触媒の存在下に高温、真空下でさらに重縮合反応させることにより所望とする分子量のポリエステルの製造することができる。なお、ポリエステルの製造時に使用される重縮合触媒としては広範囲のものをを用いることができる。かかる重縮合触媒としては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のチタン化合物、ジ-n-ブチルスズオキサイト、ジ-n-ブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート等のスズ化合物、マグネシウム、カルシウム、亜鉛等の酢酸塩と酸化アンチモ

ンまたは上記チタン化合物との組み合わせなどが挙げられる。これらの重縮合触媒は生成した全ポリエステルに対し5~500ppmの範囲で用いるのが好ましい。

【0025】本発明により得られるポリエステルは、耐加水分解性に優れるとともに、結晶化傾向を有しておらず、塗料、接着剤、ポリウレタンおよびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等に使用した場合、優れた柔軟性（可撓性）、耐加水分解性や低温特性等を有する製品を与える。また、本発明によって得られるポリエステルは、その他の種々の用途にも適用できる新規な高性能素材である。

【0026】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例と比較例においてポリエステルの数平均分子量は、ポリエステルの水酸基価および酸価に基づいて計算により求めた。

2, 7-ジメチル-1, 8-オクタンジオールおよびアジピン酸29.2gを反応器に仕込み、常圧下に窒素雰囲気中で200℃に加熱し、生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。生成した水の留出が少なくなった時点で、テトライソプロピルチタネート20mgを添加し、真空ポンプで150~100mmHgに減圧しながら反応を続けた。酸価が1.0KOHmg/gになった時点でさらに真空ポンプにより徐々に真空度を上げて反応を完結させた。その結果、水酸基価56.1KOHmg/g、酸価0.20KOHmg/gおよび数平均分子量2000の、両末端に水酸基を有するポリエステル（以下これをポリエステルAと略称する）を得た。

【0028】実施例2~5、比較例1~3

表1に示すジオール成分およびジカルボン酸成分を用いたこと以外は実施例1と同様にしてエステル化反応および重縮合反応を行って、両末端に水酸基を有するポリエステル（以下、実施例2~5で得られたポリエステルのそれぞれをポリエステルB~E、比較例1~3で得られたポリエステルのそれぞれをポリエステルF~Hと略称する）を得た。ポリエステルB~Hの物性を表1に示す。ポリエステルA~Hの中で、ポリエステルA~Eは20℃で液状であり、ポリエステルF~Hは20℃でワックス状もしくは固体状であった。

【0029】

【表1】

表1

	ポリエ ステル	ジオール成分(モル%)				ジカルボン 酸成分	水酸基価 (KOHmg/g)	酸 価 (KOHmg/g)	数平均 分子量
		DMOD	DMND	MOD	ND				
実施例1	A	100	0	0	0	AD	56.1	0.20	2000
実施例2	B	85	15	0	0	AD	55.6	0.30	2000
実施例3	C	20	80	0	0	AD	56.3	0.22	2000
実施例4	D	0	100	0	0	AD	56.0	0.18	2000
実施例5	E	25	65	0	10	AZ	57.0	0.25	2000
比較例1	F	0	0	50	50	AD	54.8	0.19	2000
比較例2	G	0	0	35	65	AD	56.1	0.25	2000
比較例3	H	0	0	10	90	AD	57.2	0.13	2000

【0030】なお、表1においてジオール成分およびジカルボン酸はそれぞれ次の略号により示す。

DMOD：2，7-ジメチル-1，8-オクタジオール

DMND：2，8-ジメチル-1，9-ノナンジオール

MOD：2-メチル-1，8-オクタジオール

ND：1，9-ノナンジオール

AD：アジピン酸

AZ：アゼライン酸

【0031】実施例6

アジピン酸337g、2，7-ジメチル-1，8-オクタジオール296gおよび2，8-ジメチル-1，9-ノナンジオール57gを反応器に仕込み、常圧下に窒素雰囲気中で200～210℃に加熱し、生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。生成した水の留出が少なくなった時点で、テトライソプロピルヒタネート25mgを添加し、真空ポンプで徐々に減圧しながら反応を追い込み、末端水酸基がほぼなくなったと

ころで反応を完結した。その結果、水酸基価0.15KOHmg/g、酸価56.5KOHmg/g及び数平均分子量1986の、両末端にカルボキシル基を有するポリエステル（以下これをポリエステルIと略称する）を得た。

【0032】実施例7～8、比較例4

表2に示すジオール成分およびジカルボン酸を用いたこと以外は実施例6と同様にしてエステル化反応および重合反応を行って、両末端にカルボキシル基を有するポリエステル（以下、実施例7および8で得られたポリエステルをそれぞれポリエステルJおよびK、比較例4で得られたポリエステルをポリエステルLと略称する）を得た。ポリエステルJ～Lの物性を表2に示す。ポリエステルI～Lの内、ポリエステルI～Kは20℃で液状であり、ポリエステルLは20℃で固体状であった。

【0033】

【表2】

表2

参考例	ポリエ ステル	ポリウレタンの物性				
		M ₄₀₀ (kgf/cm ²)	破断伸度 (%)	破断強度 (kgf/cm ²)	耐加水分解性 (%)	低温特性 (℃)
1	A	199	563	630	74	-40
2	B	198	580	628	74	-40
3	C	193	585	603	77	-41
4	D	193	590	605	77	-41
5	E	197	595	655	81	-44
6	F	372	513	659	71	-42
7	G	397	500	693	74	-41
8	H	385	509	687	75	-36

【0034】なお、表2中の略号は、表1中の略号と同じ化合物を意味している。

【0035】参考例1～8

実施例1～5および比較例1～3で得られたポリエス

テルA～Hを用いて下記の方法でポリウレタンを製造した。すなわち、ポリエステルA～Hの各々0.05モル（100g）、1，4-ブタンジオール0.1モル（9g）および4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネー

ト0.15モル(37.5g)をジメチルホルムアミド(DMF)中で窒素雰囲気下に80℃で5~8時間反応させ、ポリウレタンのDMF溶液(不揮発分30%)を得た。この様にして得られたポリウレタンのDMF溶液をガラス板上に流延し、乾燥して厚さ100 μ mの乾式フィルムを得た。このフィルムを用いて以下の方法により力学的性能[400%の歪みに対する応力(400%モジュラス: M_{400})、破断強度および破断伸び]、耐加水分解性の評価を行った。その結果を下記の表3に示す。

【0036】◎力学的性能の評価

JIS K7311に規定された方法に従って評価した。すなわち、厚さ100 μ mのポリウレタンのフィル

ムを形成し、このフィルムからダンベル状試験片を作製した。得られた試験片を用い、インストロン万能試験機(インストロン社製)を使用して引張速度50cm/分で M_{400} 、破断強度および破断伸びを測定した。

【0037】◎耐加水分解性の評価

厚さ100 μ mのポリウレタンのフィルムを形成し、このフィルムを100℃の熱水中に7日間放置してその前後でのフィルムの破断強度を引張速度50cm/分にて測定し、下記の式に従って破断強度の保持率(%)を求め、耐加水分解性の指標とした。

【0038】

【数1】

$$\text{破断強度の保持率(\%)} = \frac{\text{熱水中に7日間放置後の破断強度}}{\text{熱水中に7日間放置前の破断強度}} \times 100$$

【0039】◎低温特性

厚さ0.2mmのポリウレタンフィルム片を形成し、このフィルムを室温(20℃)から10℃/分の割合で昇温し、ガラス転移温度

(T_g)を求め、低温特性の指標とした。

【0040】

表3

	ポリエ ステル	ジオール成分(モル%)				カルボン 酸成分	水酸基価 (KOHmg/g)	酸 価 (KOHmg/g)	数平均 分子量
		DMOD	DMND	MOD	N D				
実施例6	I	85	15	0	0	AD	0.15	56.5	2000
実施例7	J	20	80	0	0	AD	0.10	55.8	2000
実施例8	K	35	65	0	0	AZ	0.05	56.7	2000
比較例4	L	0	0	5	95	AD	0.14	57.0	2000

【0041】表3の結果から、式(1)および式(2)で表される繰り返し単位を含有するポリエステルA~Eを使用した場合(参考例1~5)と、式(1)または式(2)で表される繰り返し単位を含まないポリエステルF~Hを使用した場合(参考例6~8)とを比較すると、得られるポリウレタンの物性が次のとおり相違することが明らかである。

【0042】すなわち、参考例1~5で得られるポリウレタンは、400%の歪みに対する応力(M_{400})の値が参考例6~8で得られるポリウレタンよりも小さく、破断伸びの値も参考例6~8で得られるポリウレタンよりも大きくなっており、柔軟性に優れている。さらに、機械的強度、耐加水分解性、低温特性等も2-メチル-1,8-オクタジオールや1,9-ノナンジオールを含有するポリエステルと同等であり、遜色がない。

【0043】参考例9~12

実施例6~8および比較例4で得られた、両末端にカルボキシル基を有するポリエステル(I~L)を用いて下記の方法でポリアミドエラストマーを製造した。すなわち、ポリエステルI~Lの各々0.1モル(200g)、アゼライン酸0.25モル(47g)および4,

4'-ジフェニルメタンジイソシアネート0.35モル(87.5g)をスルホラン中、窒素雰囲気下に、触媒として1-メチル-2-ホスホレン-1-オキシドを添加して、180℃で7~10時間反応させ、ポリアミドエラストマーのスルホラン溶液(不揮発分30%)を得た。この様にして得られたポリアミドエラストマーのスルホラン溶液をガラス板上に流延し、乾燥して厚さ0.2mmおよび100 μ mの乾式フィルムを得た。このフィルムを用いて以下の方法により低溫柔軟性と耐加水分解性の評価を行った。その結果を下記の表4に示す。

【0044】◎低溫柔軟性(低温柔軟性)

厚さ0.2mmのポリアミドエラストマーフィルム片を形成し、このフィルムを動的粘弾性測定(バイブロン)装置を用い、110Hzの条件下にガラス転移温度(T_g)を求めた。さらに、ポリアミドエラストマーのスルホラン溶液を人工皮革基体の上に塗布、乾燥して得られた成形体の-20℃における耐屈曲性を次の基準によって評価した。すなわち、最長時3cmと最短時1cmのストローク幅で屈曲回数8600回/時間の屈曲試験条件で、10万回以上の屈曲回数で変化がない時は耐屈曲性「○」、少々傷が付く時は耐屈曲性「△」、基体が

見える程傷付くときは耐屈曲性「○」とした。結果を表4に示す。ガラス転移温度が低く、低温における耐屈曲性の良好なポリアミドエラストマーは、結晶化傾向を有さず低温柔軟性（低温可撓性）に優れている。

【0045】耐加水分解性の評価

厚さ100 μ mのポリアミドエラストマーのフィルムを形成し、このフィルムを100℃の熱水中に7日間放置

して、その前後でフィルムをDMF溶媒に溶解して30℃で測定した対数粘度の保持率(%)を下記の式に従って求め、耐加水分解性の指標とした。その結果を下記の表1に示す。

【0046】

【数2】

$$\text{対数粘度の保持率(\%)} = \frac{\text{熱水中に7日間放置後の対数粘度}}{\text{熱水中に7日間放置前の対数粘度}} \times 100$$

【0047】

【表1】

表4

参考例	ポリエ ステル	ポリアミドエラストマーの物性		
		ガラス転移温度 (℃)	耐屈曲性評価	耐加水分解性 (%)
9	I	-5.0	○	75
10	J	-5.2	○	77
11	K	-6.2	○	90
12	L	-3.0	△	74

【0048】表4の結果から、式(1)および、または式(2)で表される繰り返し単位を含有するポリエステル1~Kを使用した場合(参考例9~11)と、式

(1)または式(2)で表される繰り返し単位を含まないポリエステルLを使用した場合(参考例12)とを比較すると、得られるポリアミドエラストマーの物性が次のとおり相違することが明らかである。

【0049】すなわち、参考例9~11で得られるポリアミドエラストマーは、参考例12で得られるポリアミドエラストマーよりもガラス転移温度が低く、耐屈曲性に優れており、低温柔軟性に優れている。さらに、耐加

水分解性も2-メチル-1, 8-オクタンジオールや1, 9-ノナンジオールを含有するポリエステルと同等であり、遜色がない。

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、耐加水分解性に優れ、かつ結晶化傾向を有しないポリエステルであって、塗料、接着剤、ポリウレタンおよびポリアミドエラストマーやポリエステルエラストマー等の用途に使用した場合に、優れた柔軟性(可撓性)、耐加水分解性や低温特性等を有する製品を与える新規なポリエステルが提供される。

